**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С.М. КИРОВА**

Том 77 **1953**

ПРЯМОЕ ИОДИРОВАНИЕ И БРОМИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ВТОРОГО РОДА В ПРИСУТСТВИИ АЗОТНОСЕРНОЙ НИТРУЮЩЕЙ СМЕСИ

А.Н. НОВИКОВ

Согласно литературным данным м-иод и м-бромпроизводные некоторых ароматических соединений с заместителями второго рода можно получать:

1) из бензойной кислоты, нитробензола или бензальдегида через нитро-амино-диазониевое соединения (средний выход 20–30%), 2) действием на бензойную кислоту, нитробензол или бензальдегид [1–3] иода или брома в присутствии сульфата серебра и концентрированной серной кислоты с соответствующими выходами в 75, 60, 12% (для иодпроизводных), 3) из бензойной кислоты, иода или брома в присутствии дымящей азотной кислоты, насыщенной серным ангидридом [4] – выход 50%, 4) бромированием бензойной кислоты или нитробензола [5] в присутствии катализаторов – железа или хлорного железа. М-иодбензойную кислоту [6] также готовят из фталимида через антраниловую и 5-иодантраниловую кислоту, а м-иоднитробензол – из 4-иод-2-нитранилина. Считая малоправдоподобным мнение ряда химиков [7–11] о том, что для успешного осуществления иодирования необходимо удалять йодистый водород, выделяемый в реакции и действующий дегалогенирующим образом на получаемое иодсодержащее вещество (для чего предложены сульфат серебра, дымящие кислоты, серная и азотная и др. сильные окислители), автор полагает, что иодирование вышеуказанных веществ, так же как и бромирование, должно выполняться в присутствии катализаторов, активирующих молекулу ароматического вещества и иода.

По экономическим соображениям не желательна потеря выделяемого в реакции иодирования йодистого водорода. Поэтому автором в качестве катализатора иодирования взята обычная нитрующая смесь, составленная из азотной кислоты уд. веса 1,38–1,4 и серной кислоты уд. веса 1,84. Этой смесью активируются молекулы органического вещества и иода и окисляется йодистый водород до иода.

Прямому иодированию в присутствии серноазотной смеси подвергались бензойная кислота, нитробензол, бензальдегид, м-динитробензол, бензофенон; бромировалась бензойная кислота, нитробензол. В результате получены: м-иодбензойная кислота (выход 75,0%, т. пл. 185–187°), м-бромбензойная кислота (выход 60,4%, т. пл. 154–155°), м-иоднитробензол (выход 60,0%, т. пл. 34–36°), м-бромнитробензол – (выход 33,4%, т. пл. 55°), смесь иодпроизводных бензофенона, из которой выделено кристаллическое вещество с т. пл. 130° (выход 10%). По содержанию галогена это был дииодбензофенон. Строение его не установлено, в литературе не описан. М-динитробензол в исследованных условиях не иодировался.

Из бензальдегида, при иодировании в присутствии мочевины, которая добавлялась для устранения окислительного свойства нитрующей смеси, получен м-иодбензальдегид с выходом 20%.

Вероятная схема механизма иодирования и бромирования такова:

$$J_2 + HNO_3 \rightleftarrows HJ + J^{\cdot} + NO'_3$$

или

$$2J_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2HJ^{\cdot} + 2J^{\cdot} + SO_4'',$$

возможны другие пути образования иодкатиона. Затем

$$H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftarrows \underset{\displaystyle \overset{|}{OH}}{O = N = O} \ldots\ldots\ldots HOSO_2OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[O = N \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \right]^{\cdot} + (HSO_4)' \rightleftarrows H_2O + [O = N = O]^{\cdot} + (HSO_4)'.$$

Бензойная кислота имеет наибольшие электронодонорные свойства в м-положении, благодаря специфическому влиянию карбоксильной группы (заместителя второго рода). К этому месту электростатически притягивается положительным зарядом комплекс азотной и серной кислот или нитроний катион

вследствие чего ослабляется связь между атомами водорода и углерода. Атом водорода, при встрече такой активированной молекулы с иод-катионом, замещается на последний и образуется м-иодбензойная кислота

Экспериментальная часть

Опыты проводились по следующей общей методике.

В трехгорлой колбе со шлифами для ртутного затвора с мешалкой, холодильника, капельной воронки смешивались иод, растворители, исходное органическое вещество и серная кислота (уд. веса 1,84). Колба помещалась в сернокислотную баню (стеклянную – для того, чтобы можно было наблюдать за изменениями, происходящими в реакционной смеси), которая обогревалась электрической плиткой, включенной через терморегулятор в сеть. Когда температура бани достигала заданной величины, вносилась постепенно при механическом перемешивании из капельной воронки (в течение приблизительно 1 часа) азотная кислота уд. веса 1,4 или смесь из азотной и серной кислот. Затем нагревание продолжалось требуемое время. Реакция сопровождалась обильным выделением окислов азота (кроме опытов с участием мочевины) и изменением окраски раствора, причем в некоторых опытах реакционная смесь обесцвечивалась. Наблюдалось разделение на твердое вещество и жидкость или на две жидкости. Изменения и дальнейшая обработка смеси, с целью выделения продуктов реакции, в основном зависели от исходного органического продукта, затем от условий реакции.

Иодирование бензойной кислоты

Реакция иодирования бензойной кислоты сопровождалась изменением окраски раствора, часто и полным обесцвечиванием его, а также появлением и выделением в смеси кристаллов иодбензойной кислоты.

После окончания реакции реакционная смесь разбавлялась водой с целью дополнительного выделения кристаллов иодбензойной кислоты из раствора. Охлажденный раствор фильтровался, кристаллы промывались вначале холодной, затем горячей водой для полного удаления серной, азотной и бензойной кислот и отчасти изомеров м-иодбензойной кислоты. Затем м-иодбензойная кислота для дальнейшей очистки кристаллизовалась дважды или трижды из 50-процентного водного этилового спирта. Получалась м-иодбензойная кислота с температурой плавления 185–187°. Качественная проба на азот отрицательна.

Определение иода по методу Степанова

Найдено иода...........................1) 50,6%, 2) 50,8%,

вычислено для м-иодбензойной кислоты.....51,17%.

К мета-ряду иодбензойная кислота отнесена согласно полученной температуре плавления 185–187° (справочная – 185–188°) и известному общему правилу замещения, согласно которому вещества, проявляющие электроноакцепторную функцию и действующие на ароматические соединения с заместителями второго рода, вызывают образование м-замещенного продукта.

По иодированию бензойной кислоты было поставлено 44 опыта. Выявлено влияние на выход м-иодбензойной кислоты разнообразных факторов: количеств серной, азотной кислот, их соотношений, иода, растворителей; продолжительности, температуры реакции; способа смешивания компонентов. В результате получена м-иодбензойная кислота с выходом 75%.

Влияние количества азотной кислоты в смеси с серной кислотой

C_6H_5COOH 6,1 *г*, J_2 6,35 *г*, H_2SO_4 5,6 *мл*, ледяная CH_3COOH 15 *мл*, CCl_4 4 *мл*, температура реакции 85°, продолжительность синтеза 5 часов. NHO_3 1,7 *мл* – выход м-иодбензойной кислоты 43,3%.

HNO_3	2,4	*мл* –	выход м-иодбензойной кислоты			51,3%
HNO_3	3,4	*мл* –	"	"	"	65,0%
HNO_3	6,9	*мл* –	"	"	"	67,5%
HNO_3	10,3	*мл* –	"	"	"	68%

Влияние количества серной кислоты в смеси с азотной кислотой

C_6H_5COOH 6,1 *г*, J_2 6,35 *г*, HNO_3 3,4 *мл*, ледяная CH_3COOH 15 *мл*, CCl_4 4 *мл*, время реакции 5 часов, температура 85°.

H_2SO_4	2,8 *мл* –	выход м-иодбензойной кислоты			14,0%
	4,2 *мл* –	"	"	"	42,5%
	5,6 *мл* –	"	"	"	65,0%
	7,0 *мл* –	"	"	"	60,1%
	8,4 *мл* –	"	"	"	55,8%

Влияние соотношений азотной и серной кислот в их смеси

C_6H_5COOH – 6,1 *г* (0,05 мол.), J_3 6,35 *г* (0,025 мол.), ледяная CH_3COOH 15 *мл*, CCl_4 4 *мл*, продолжительность опытов 4 часа, температура реакции 85°.

H_2SO_4	0,075	мол.,	HNO_3	0,075	мол., -	выход	м-JC_6H_4 COOH	58,2%
	0,0875	"	"	0,0625	"	"	"	66,3%
	0,1	"	"	0,05	"	"	"	74,0%
	0,1125	"	"	0,0375	"	"	"	69,2%
	0,125	"	"	0,025	"	"	"	63,6%

Влияние количества смеси H_2SO_4 + HNO_3

C_6H_5COOH 18,3 *г*, J_2 19,04 *г*, ледяная CH_3COOH 50 *мл*, температура 125° время 4 часа.

H_2SO_4	8,3 *мл*,	HNO_3	10,3 *мл* –	выход	м-JC_6H_4COOH	50,0%
H_2SO_4	16,7 *мл*,	HNO_3	20,7 *мл* –	"	"	48,0%
H_2SO_4	33,4 *мл*,	HMO_3	41,3 *мл* –	"	"	35,1%
H_2SO_4	50,1 *мл*,	HNO_3	62,0 *мл* –	"	"	0,0%

Влияние продолжительности синтеза

C_6H_5COOH 6,1 *г*, J_2 46,35 *г*, H_2SO_4 5,6 *мл*, HNO_3 3,4 *мл*, ледяная CH_3COOH 15,0 *мл*, CCl_4 4 *мл*, температура реакции 85°.

2 ч. – выход М-JC_6H_4COOH 36,1%; 3 ч. – 58,5%;
4 ч. – 63,0%; 5 ч. – 65%; 6 ч. – 69,4%;
7 ч. – 74,0%; 8 ч. – 71,6%.

Влияние температуры реакции

C_6H_5 COOH 6,1 *г*, J_2 6,35 *г*, H_2SO_4 4,2 *мл*, HNO_3 5,2 *мл*, ледяная CH_3COOH 15,0 *мл*, CCl_4 4 *мл*, время 4 часа.

Температура 75° – выход м-JC_6H_4COOH 38,5%; 85° – 56,2%; 100° – 46,0%; 125° – 24,5%.

Выявлено, что прибавление иода в смесь бензойной кислоты, растворителей, H_2SO_4, HNO_3 при найденных оптимальных условиях снижает выход м-иодбензойной кислоты. Так же влияет прибавление серноазотной нитрующей смеси. Следует добавлять одну азотную кислоту в смесь C_6H_5COOH, J_2, растворителей, H_2SO_4. Вместо ледяной уксусной кислоты, применявшейся в качестве растворителя, можно использовать 80-процентную уксусную кислоту, увеличив количество серной и азотной кислот. Согласно найденным оптимальным условиям, необходимо реакцию проводить при 85°. При этой температуре в присутствии одной уксусной кислоты в качестве растворителя процесс иодирования почти не имеет места, так как иод возгоняется, оседает на стенках прибора и выходит из сферы реакции. Чтобы избежать этого, до-

бавлялся дополнительно в небольшом количестве другой растворитель – четыреххлористый углерод, температура кипения которого 75°. Пары четыреххлористого углерода смывали со стенок прибора возгонявшийся иод и благодаря этому он вводился опять в реакционную смесь. Как показали поставленные опыты, бензойная кислота с участием только CCl_4, без уксусной кислоты, не иодируется.

Бромирование бензойной кислоты

C_6H_5COOH 6,1 *г* (0,05 мол.), Br_2 – 2,0 *мл* (0,0375 мол.), H_2SO_4 11,1 *мл* (0,2 мол.), HNO_3 6,9 *мл* (0,1 мол.), ледяной уксусной кислоты 20 *мл*. Азотная кислота добавлялась постепенно в течение 1 часа при механическом перемешивании в смесь остальных исходных продуктов при температуре 63°. Время реакции 4,5 часа.

Продукты реакции переносились в стакан, разбавлялись водой, осадок отделялся фильтрованием, промывался холодной и горячей водой. Сырая м-бромбензойная кислота кристаллизовалась дважды из водного спирта. Температура плавления ее 154–155,5°. Выход 64,5% от теоретического.

Синтез, выполненный при 50°, заметного количества м-бромбензойной кислоты не дал. Опыт, поставленный с количествами азотной и серной кислот: 3,4 *мл* (0,05 мол.) и 5,8 *мл* (0,1 мол.) привел к 25-процентному выходу м-BrC_6H_4COOH.

Иодирование нитробензола

Взято нитробензола 10,3 *мл* (0,1 мол.), иода 12,59 *г* (0,05 мол.), серной кислоты 22,2 *мл* (0,4 мол.), ледяной CH_3COOH 15 мл, CCl_4 3 *мл*. При 100° в течение 1,5 часа добавлялась азотная кислота (17,4 *мл*). Продолжительность реакции 15 часов. Маслянистый продукт (смесь иоднитробензола и нитробензола) обрабатывался 20-процентным раствором сульфита натрия для удаления иода, затем обезвоживался хлористым кальцием. После разгонки в вакууме получено 13,85 г (60,4%) м-иоднитробензола с температурой плавления 34–36°.

Бромирование нитробензола

К смеси нитробензола 5,1 *мл* (0,05 мол.), брома 1,3 *мл* (0,025 мол.), серной кислоты 11,14 *мл* (0,2 мол.), ледяной уксусной кислоты (15 *мл*) прибавлялась азотная кислота 6,9 *мл* (0,1 мол.) при 83°. Продолжительность синтеза 4,5 часа. Реакционная смесь – двухслойная жидкость, при охлаждении нижний слой кристаллизовался (сырой м-бромнитробензол).

М-$BrC_6H_4N_4O_3$ после промывания горячей водой до нейтральной реакции очищался осаждением из разбавленного спиртового раствора водой при сильном перемешивании. Выход 33,4% (3,4 *г*); температура плавления 54–55°.

Иодирование бензофенона

Бензофенона 9,11 *г* (0,05 мол.), иода 6,35 *г* (0,025 мол.), серной кислоты 11,1 *мл* (0,2 мол.), азотной кислоты 6,9 *мл* (0,1 мол.), ледяной уксусной кислоты 5 *мл*, четыреххлористого углерода 2 *мл*. Добавлялась азотная кислота при 85°. Время реакции 30 минут. Реакционная смесь – бесцветная, двухслойная жидкость. Из нижнего маслообразного слоя выделен кристаллизацией из спирта твердый продукт. Температура плавления его 131°. Выход 10%. Основной продукт реакции – маслообразное вещество. Качественная реакция на азот кристаллического продукта отрицательна. По количеству иода его можно отнести к дииодпроизводным бензофенона. В литературе описаны не все возможные дииодбензофеноны. Попытки установить строение полученного вещества щелочным плавлением не дали положительных результатов.

Иодирование м-динитробензола

М-динитробензол 4,2 *г* (0,025 мол,), иода 3,1 *г*, серной кислоты 11,9 *мл*, азотной кислоты 11,4 *мл*, ледяная CH_3COOH – 15 *мл*, CCl_4 – 7 *мл*. Температура реакции 125°, время – 8 часов. Продукт реакции неизменный м-динитробензол.

Иодирование бензальдегида

Бензальдегида 10,1 *г*, иода 12,69 *г*, серной кислоты 16,7 *мл*, азотной кислоты 20,7 *мл*, ледяной уксусной кислоты 30 *мл*, четыреххлористого углерода 8 *мл*, мочевины 8,0 *г*. Температура опыта 80–82°. Время – 6 часов. В процессе реакции окислы азота не выделялись. Замечено образование йодистого водорода.

Реакционная смесь (после прекращения опыта) разбавлялась водой. Твердый нижний слой подвергался перегонке с водяным паром для удаления остатка иода, затем растворялся в эфире и обрабатывался раствором соды, с целью удаления бензойной и иодбензойной кислот. После удаления эфира осадок (сырой м-иодбензальдегид) дважды осаждался из спиртового раствора водой и сушился в вакууме эксикатора до постоянного веса. Затем определялась температура плавления и готовился фенилгидразон. Выход 20%. Температура плавления 58°.

Выводы

1. Получены мета-иодпроизводные ароматических соединений с заместителями второго рода реакцией прямого иодирования иодом в присутствии серноазотной нитрующей смеси.
2. На примерах бромирования бензойной кислоты, нитробензола показана возможность приготовления м-бромпроизводных тех же веществ прямым бромированием в присутствии серноазотной нитрующей смеси.
3. Предложен вероятный механизм реакции прямого иодирования и бромирования ароматических соединений с мета-ориентирующими заместителями в присутствии смеси серной и азотной кислот.

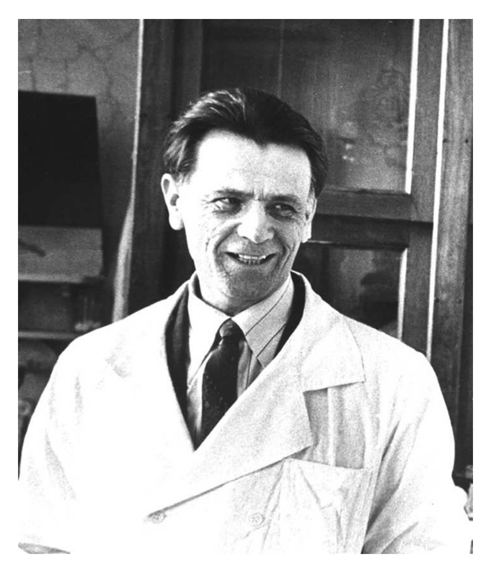
Иодируют и бронируют одновалентные положительные иод- и бром-катионы, возникающие из элементарных иода и брома при действии на последние смеси серной и азотной кислот. Галоген-катионы действуют на активированные серноазотной смесью молекулы ароматического соединения, в результате чего образуются иод- и бромзамещенные продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Derbyschire D., Waters W., J. Chem. Soc. 3694 (1950).
2. Barrer L., Waters W., J. Chem. Soc. 150 (1952).
3. Derbyschire D., Waters W., J. Chem. Soc. 564, 573, (1950).
4. Varma P., Panicker C. A. 24, 5708 (1930).
5. Синтезы органических препаратов. Изд. ИЛ. Сб. 1, стр. 295, 1949.
6. Синтезы органических препаратов. Изд. ИЛ, Сб. 2, стр. 276, 1949.
7. Крешков А. П., Курбатов И. Н. Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений. Москва, стр. 83, 1940.
8. Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Госхимиздат, Москва, стр. 532, 1949.
9. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии, ч. 2. Изд. ИЛ, стр. 84, 102, 103, 1950.
10. Губен Н. Методы органической химии. ОНТИ т. III, в. 3, стр. 429, 416, 428, 1935.
11. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Изд. ИЛ, Москва, стр. 573, 1949.



НОВИКОВ АВТОНОМИЙ НИКОЛАЕВИЧ



Родился Автономий Николаевич 3 сентября 1915 г. в с. Камышевка Куйбышевского р-на Амурской области. В 1938 г. поступает в Томский государственный университет на химический факультет, но учебу прерывает война. На фронтах Великой Отечественной и в боях с Японией он воевал артиллеристом. В декабре 1941 г. получил тяжелое ранение, став инвалидом II группы, тем не менее он продолжал воевать до конца 1945 г. С 1949 года Автономий Николаевич работает в Томском политехническом университете на кафедре органической химии, заведуя ею в 1960–1984 гг., в настоящее время он профессор кафедры, заслуженный профессор ТПУ. Учителем А.Н. Новикова был выдающийся химик-органик профессор Борис Владимирович Тронов. В 1952 г. А.Н. Новиков защитил кандидатскую диссертацию, а в 1971 – докторскую.

Основным научным направлением А.Н. Новикова является химия иодорганических соединений. В этой области Автономий Николаевич добился выдающихся успехов и получил мировое признание. Так, в начале 50-х годов XX века им вместе со своим учителем создан один из наиболее эффективных и простых методов иодирования ароматических соединений под действием иода в смеси серной и азотной кислот. Эта реакция произвела переворот в химии иодаренов, впервые сделав их широко доступными соединениями для использования в различных областях медицины и органического синтеза. Данный метод активно используется в мире и вошел во все отечественные и зарубежные учебники органической химии как "метод Тронова-Новикова". Широко известны и общепризнанны пионерские исследования А.Н. Новикова в химии органических соединений поливалентного иода, а также иодкарбоновых кислот и их ангидридов. В результате, А.Н. Новиковым создана в ТПУ ведущая в России научная школа по химии иодорганических соединений. Им подготовлено свыше 15 кандидатов наук, двое из которых (Е.Б. Меркушев и В.К. Чайковский) стали докторами наук; опубликовано в ведущих журналах свыше 120 статей и получено 25 авторских свидетельств.

За военные заслуги и трудовую деятельность А.Н. Новиков удостоен свыше 15 Государственных наград, в их числе орден Отечественной войны I степени, медали "За боевые заслуги", "За победу над Германией", "За победу над Японией" и другие. За заслуги перед университетом награжден золотой медалью ТПУ.

Автономий Николаевич заслуженно пользуется огромным авторитетом и любовью коллектива. Несмотря на возраст, он продолжает активную научно-педагогическую деятельность, являясь членом диссертационного совета и комиссии по приему кандидатских экзаменов.

Редакционная коллегия журнала "Известия ТПУ" желает А.Н. Новикову хорошего здоровья, жизненной бодрости и успехов.